

00-0050

19. Japan Patent Office (JP)  
12. Laid-open Patent Gazette (A)  
11. Laid-open Patent Application Hei 5-43333  
43. Date Published: February 23, 1993

---

51. Int. Cl.<sup>5</sup> ID No. Office Control No.  
C 04 B 35/58 302 A 8821-4G  
S 8821-4G

Examination Not Requested Yet

Number of Claims: 1 (Total 9 pages in original)

---

21. Application Number: Hei 3-216587  
22. Application Date: August 2, 1991  
71. Applicant: UBE Industries, Inc. (000000206), 1-12-32 Nishihonmachi, Ube City, Yamaguchi Prefecture  
72. Inventor: Takuji Takahashi, UBE Industries, Inc.  
72. Inventor: Tetsuo Yamada, UBE Industries, Inc.  
72. Inventor: Yasuhiko Kohtoku, UBE Industries, Inc.

54. Invention Title: Process for Producing High Strength SiAlON-based Sintered Body

57. Abstract  
Object: The present invention provides a process for producing a SiAlON-based sintered body with greatly improved structural homogeneity compared to conventional SiAlON-based sintered bodies; it eliminates color irregularities, has improved corrosion resistance, and has greatly improved mechanical properties such as high temperature strength, fracture toughness, etc., of course, and in particular greatly improved oxidation resistance due to uniformity of the intergranular glass phase.  
Constitution: Characterized in that, when producing a SiAlON-based sintered body containing crystals of RE $\alpha$ -SiAlON and crystals of  $\beta$ -SiAlON, the RE-containing powder that is the starting material is a fine powder with crystal size 5~50 nm, primary particle size 0.01~0.1  $\mu$ m, specific surface area 20~100  $m^2/g$ , and secondary particle size 5  $\mu$ m or smaller.

## Claims

Claim 1: A process for producing a high strength SiAlON-based sintered body when producing a SiAlON-based sintered body containing RE $\alpha$ -SiAlON crystals represented by the formula:



(where RE indicates at least one modifying rare earth element selected from the group consisting of Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, and x is a number satisfying  $0 < x \leq 1$ ) and  $\beta$ -SiAlON crystals represented by the formula:



(where z is a number satisfying  $0 < z \leq 4.2$ ) by combining:

- (a) a crystalline silicon nitride powder,
- (b) a metal aluminum or aluminum nitride powder,
- (c) a powdered oxide of an RE that can be solid-solved in interstices of the lattice of  $\alpha$ -SiAlON (RE indicates at least one modifying rare earth element selected from the group consisting of Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) or a metal salt powder that creates the aforesaid RE oxide through thermal decomposition, and if necessary
- (d) an oxygen-containing compound of aluminum or silicon,

and then sintering the formed mixture in a nitrogen-containing atmosphere at 1600~2100°C,

wherein starting material (c) is a fine powder with crystal size 5~50 nm, primary particle size 0.01~0.1  $\mu$ m, specific surface area 20~100  $m^2/g$ , and secondary particle size 5  $\mu$ m or smaller.

## Detailed Description of the Invention

[0001]

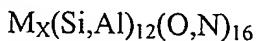
## Industrial Field of Application

The present invention pertains to a process for producing a high strength SiAlON-based sintered body useful for producing various types of engineering ceramics having high temperature strength and high hardness and high toughness.

[0002]

## Prior Art and Its Problems

$\alpha$ -SiAlON is a material having a crystal structure of  $\alpha$ -silicon nitride in which Si is partially substituted by Al and N is partially substituted by O, and a modifying cation M is solid-solved in interstices of the lattice, the M $\alpha$ -SiAlON being represented by the formula:



(where M indicates Li, Mg, Ca, Y, or a lanthanide element (except for La and Ce), and x is a number satisfying  $0 < x \leq 1$ ). This M $\alpha$ -SiAlON has the characteristics of an engineering ceramic such as high hardness, low thermal expansion coefficient, improved corrosion resistance, etc. However, characteristics such as strength, fracture toughness, etc. are not satisfactory for engineering ceramics; one cause is thought to be that in sintered bodies consisting only of an M $\alpha$ -SiAlON crystal phase the shape of the crystals is granular. Therefore, in order to improve upon this defect, Laid-open Patent Application Sho 58-185484, Laid-open Patent Application Sho 58-204875, Laid-open Patent Application Sho 63-233082, etc. have proposed a SiAlON-based sintered body that is a composite of an M $\alpha$ -SiAlON crystal phase and a needle-shaped  $\beta$ -SiAlON

crystal phase of  $\beta$ -silicon nitride in which Si is partially substituted by Al and N is partially substituted by O, represented by the formula:



(where  $z$  is a number satisfying  $0 < z \leq 4.2$ ). Nevertheless, the mechanical characteristics of this SiAlON-based sintered body are not fully satisfactory when it is used as a high temperature material. Also, yttrium (Y) is common as the modifying cation M, but a SiAlON-based sintered body containing Y loses oxidation resistance at high temperatures, and its application to gas turbine components and the like, which are used under severe conditions, is expected to be difficult.

[0003]

Therefore, tests have been performed in order to improve oxidation resistance by using rare earth elements as the modifying cation M; these have an ionic radius that is the same as yttrium's or smaller. Nevertheless, in the commonly used method of preparing a sintered body, which uses a rare earth element oxide powder as an aid, it is difficult to uniformly disperse the rare earth element when mixing the aid, and this causes heterogeneity in the fine structure, and as a result color irregularities are created at the surface of the sintered body, and these are simultaneously the cause of irregularities in corrosion resistance. This sort of difficulty is a major problem for practical use.

[0004]

The object of the present invention is to resolve the aforesaid problems and, when producing a SiAlON-based sintered body with superior oxidation resistance and high temperature strength and high toughness, to provide a production process that brings out to the greatest extent the properties of that material.

[0005]

#### Means for Resolving the Problems

The present invention can produce a high strength, high toughness SiAlON-based sintered body with no structural irregularities when producing a SiAlON-based sintered body containing RE $\alpha$ -SiAlON crystals represented by the formula:



(where RE indicates at least one modifying rare earth element selected from the group consisting of Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, and  $x$  is a number satisfying  $0 < x \leq 1$ ) and  $\beta$ -SiAlON crystals represented by the formula:



(where  $z$  is a number satisfying  $0 < z \leq 4.2$ ) (hereinafter "RE $\alpha$ / $\beta$ -SiAlON-based sintered body"); instead of using an oxide powder with primary grain size  $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$  and specific surface area  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  or less, which is often conventionally used as the RE-containing starting material powder, the present invention uses a fine powder with crystal size  $5 \sim 50 \text{ nm}$ , primary particle size  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ , specific surface area  $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ , and secondary particle size  $5 \mu\text{m}$  or smaller. Furthermore, in the present invention the values for crystal size, primary particle size, and secondary particle size are all represented as average values.

[0006]

The aforesaid RE $\alpha$ / $\beta$ -SiAlON-based sintered body is produced by the following method.

Mix (a) crystalline silicon nitride powder, (b) metal aluminum or aluminum nitride powder, (c) powdered oxide of an RE that can be solid-solved in interstices of the

lattice of  $\alpha$ -SiAlON (RE indicates at least one modifying rare earth element selected from the group consisting of Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) or a metal salt powder that creates the aforesaid RE oxide through thermal decomposition, and if necessary (d) an oxygen-containing compound of aluminum or silicon to produce the desired RE $\alpha$ / $\beta$ -SiAlON composition, and form the mixture, and then sinter it in a nitrogen-containing atmosphere at the temperature range of 1600~2100°C.

[0007]

In the present invention powder (c), a compound containing an RE that can be solid-solved in interstices of the lattice of  $\alpha$ -SiAlON, is characterized as using a fine powder with primary particle size 0.01~0.1  $\mu\text{m}$ , specific surface area 20~100  $\text{m}^2/\text{g}$ , crystal size 5~50 nm, and secondary particle size 5  $\mu\text{m}$  or smaller. Various methods of obtaining a fine powder of a compound containing the aforesaid RE can be considered; shown below are some examples.

Example 1: First, an RE oxide powder is dissolved in an aqueous nitric acid solution, and then this is additionally diluted, producing an aqueous solution with low RE concentration. While cooling and stirring, aqueous ammonia is added dropwise to this, yielding a neutral precipitate.

Example 2: A small amount of water is added dropwise to an alcohol solution in which an alkoxide of RE is dissolved, yielding a hydrolyzed sol. The sol obtained is additionally gelled to yield a precipitate. Drying these precipitates yields the aforesaid powder.

[0008]

Also, in the present invention the primary particle sizes of powders (a), (b), and (d) should be 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ .

Examples of (d)'s oxygen-containing aluminum compounds include alumina, alumina-containing substances, and alumina precursors, for example, aluminum hydroxide, aluminum alkoxide, etc. Of these, using alumina is preferred. Most preferred is using alumina that has not been heat-treated at 1000°C or higher, such as  $\gamma$ -alumina. Examples of oxygen-containing silicon compounds include silica, silica-containing substances, and silica precursors, for example, silicon alkoxide. Of these, using amorphous silica is preferred.

The mixing ratios of powders (a), (b), (c), and (d) are normally (a) 80~95 wt%, (b) 2~7 wt%, (c) 2.5~10 wt%, (d) 0.5~3 wt%.

[0009]

In the present invention the method of mixing the aforesaid starting material powders is not particularly restricted. Any known appropriate method can be used, such as dry-mixing the individual starting material powders, or a combination of wet-mixing the starting material powders in an inactive liquid and then removing the inactive liquid, etc. A V-shaped mixer, ball mill, vibration mill, etc. may be conveniently used as the mixing apparatus. In order to additionally and effectively mix the RE-containing powder that is a characteristic of the present invention with silicon nitride powder, one may use a method in which a specified amount of silicon nitride powder is dispersed in the RE aqueous solution previously indicated (Example 1), and then a neutralizing reaction is carried out, or a method in which a silicon nitride powder is dispersed in an alkoxide solution (Example 2) and gelled.

[0010]

Various methods may be employed for heating and sintering the starting material mixture. One method, for example, is to form the mixed powder dry or wet to the specified shape, and if it is wet-formed to apply a drying process, and then sinter it at ambient pressure or elevated pressure in a nitrogen-containing non-oxidizing atmosphere. Another method is to charge the starting material powders into a die of the specified shape and hot press it. The sintered bodies produced by the aforesaid methods may have their sintered body physical characteristics increased even more by using a hot isostatic press method on the sintered body. Forming the mixed powders before ambient pressure or atmosphere-pressure sintering can be carried out by known methods such as rubber pressing, uniaxial pressing, slip casting, injection molding, impact forming, etc. The sintering pressure is usually 1600~2100°C, and the sintering time is usually 5~10 hours. If the heating temperature is too low, sintering does not proceed, and if the heating temperature is too high, the composition of the sintered body is changed by thermal decomposition.

[0011]

#### Embodiments

Next, embodiments and comparative examples shall be described.

#### Embodiments 1~5

First, RE oxide powder was dissolved in 60% aqueous nitric acid solution to a concentration of 60 g/liter, and this was additionally diluted 3x to an aqueous solution with a concentration of 20 g/liter. While it was cooled and stirred in a water bath, aqueous ammonia was added dropwise to this, yielding a neutral precipitate. The obtained precipitate was dried in a vacuum dryer, yielding a fine RE-containing powder. The characteristics of the powder thus obtained were as follows.

Crystal size:	20 nm
Primary particle size:	0.05 $\mu$ m
Specific surface area:	40 $m^2/g$
Secondary particle size:	2 $\mu$ m
Grain shape:	Equiaxed crystal
Metal impurities:	<500 ppm

This RE-containing powder and  $\alpha$ -silicon nitride powder (UBE Industries), aluminum nitride (Tokuyama Soda), aluminum oxide (Sumitomo Chemical) were combined in the ratios shown in Table 1, and wet-milled for 48 hours using ethanol as the medium, and then vacuum dried at 80°C. The resulting powder mixtures were preformed into rectangular shapes using molds with section 50 × 80 mm square, and then rubber pressed with pressure 1.5 ton/cm<sup>2</sup>. The resulting compacts were heated from room temperature to 1750°C in a nitrogen atmosphere at ambient pressure using an electric furnace with temperature rising 2°C/minute, and then kept at 1750°C for four hours.

[0012]

Table 2 shows the results of measuring the bulk density and formed phase ratios of the resulting SiAlON-based sintered bodies. Furthermore, the formed phase ratio was calculated from X-ray diffraction peak strength. Also, 100 test pieces measuring 3 × 4 × 4 mm were cut from the prepared sintered bodies, and these were set in a four-point bending test jig with outer span 30 mm and inner span 10 mm, and their bending strength was measured at room temperature and 1300°C. Fracture toughness  $K_{IC}$  was measured by the SEPB method. To test the oxidation resistance of the sintered bodies, test pieces

were heated in air at 1350°C for 100 hours, and the weight gain due to oxidation and the bending strength at room temperature after oxidation were measured. Table 2 shows these results.

[0013]

Table 1

Embodiment	RE Element	Starting Material Composition (wt%)			
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	RE Powder*
1	Ho	88.1	1.5	4.5	5.9
2	Er	88.1	1.5	4.5	5.9
3	Tm	88.0	1.5	4.5	6.0
4	Yb	88.0	1.4	4.5	6.1
5	Lu	88.0	1.4	4.5	6.1

\* The RE-containing powder does not have a specified composition, so it was calculated as the oxide converted weight after presintering at 800°C.

[0014]

Table 2

Emb.	Crystal Phase		Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bending Strength (MPa)	K <sub>IC</sub> (MPa $\sqrt{m}$ )	After Oxidation	
	$\alpha$ phase (wt%)	$\beta$ phase (wt%)				Weight Gain (mg/cm <sup>2</sup> )	Bending Strength (MPa)
1	>20	>72	3.281	1290	7.4	0.80	910
2	>21	>71	3.289	1200	8.3	0.29	1070
3	>19	>74	3.274	1310	7.6	0.19	1040
4	>23	>69	3.279	1280	7.8	0.10	1110
5	>27	>64	3.294	1330	8.9	0.07	1200

[0015]

In Embodiments 6~10 a small amount of water was added dropwise to an alcohol solution in which RE alkoxide was dissolved, and a hydrolyzed sol was obtained. The obtained sol was gelled by boiling it for 5~6 hours at the solvent's boiling point, yielding an RE-containing powdered precipitate. This precipitate was dried in a vacuum dryer to yield fine RE-containing powder.

The characteristics of the powder thus obtained were as follows.

Crystal size: 15 nm

Primary particle size: 0.03  $\mu$ m

Specific surface area: 70 m<sup>2</sup>/g

Secondary particle size: 1  $\mu$ m

Grain shape: Equiaxed crystal

Metal impurities: <500 ppm

This RE-containing powder and  $\alpha$ -silicon nitride powder (UBE Industries), aluminum nitride (Tokuyama Soda), aluminum oxide (Sumitomo Chemical) were combined in the ratios shown in Table 3, and wet-milled for 48 hours using ethanol as the medium, and then vacuum dried at 80°C. The resulting powder mixtures were preformed into rectangular shapes using molds with section 50  $\times$  80 mm square, and then rubber

pressed with pressure 1.5 ton/cm<sup>2</sup>. The resulting compacts were heated from room temperature to 1750°C in a nitrogen atmosphere at ambient pressure using an electric furnace with temperature rising 2°C/minute, and then kept at 1750°C for four hours. Bulk density, formed phase ratio, bending strength, fracture toughness  $K_{IC}$ , and oxidation test for the obtained SiAlON-based sintered bodies were measured in the same way as in Embodiment 1. Table 4 shows the results.

[0016]

Table 3

Embodiment	RE Element	Starting Material Composition (wt%)			
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	RE Powder*
6	Ho	91.1	1.1	3.4	4.4
7	Er	91.0	1.1	3.4	4.5
8	Tm	91.0	1.1	3.4	4.5
9	Yb	90.9	1.1	3.4	4.6
10	Lu	90.9	1.1	3.4	4.6

\* The RE-containing powder does not have a specified composition, so it was calculated as the oxide converted weight after presintering at 800°C.

[0017]

Table 4

Emb.	Crystal Phase		Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bending Strength (MPa)	$K_{IC}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	After Oxidation	
	$\alpha$ phase (wt%)	$\beta$ phase (wt%)				Weight Gain (mg/cm <sup>2</sup> )	Bending Strength (MPa)
6	>10	>82	3.280	1300	7.6	0.82	900
7	>11	>81	3.291	1220	8.4	0.31	1060
8	>9	>84	3.272	1330	7.9	0.20	1020
9	>13	>79	3.281	1290	7.9	0.12	1100
10	>27	>64	3.292	1350	8.9	0.09	1180

[0018]

Comparative Examples 1~5

RE-containing powders having the following characteristics:

Crystal size: 200 nm

Primary particle size: 0.4  $\mu$ m

Specific surface area: 7  $m^2/g$

Secondary particle size: 8  $\mu$ m

Grain shape: Equiaxed crystal

Metal impurities: <500 ppm

and  $\alpha$ -silicon nitride powder (UBE Industries), aluminum nitride (Tokuyama Soda), aluminum oxide (Sumitomo Chemical) were combined in the ratios shown in Table 5, and wet-milled for 48 hours using ethanol as the medium, and then vacuum dried at 80°C. The resulting powder mixtures were preformed into rectangular shapes using molds with section 50 × 80 mm square, and then rubber pressed with pressure 1.5 ton/cm<sup>2</sup>. The resulting compacts were heated from room temperature to 1750°C in a

nitrogen atmosphere at ambient pressure using an electric furnace with temperature rising 2°C/minute, and then kept at 1750°C for four hours. Bulk density, formed phase ratio, bending strength, fracture toughness  $K_{IC}$ , and oxidation test for the obtained SiAlON-based sintered bodies were measured in the same way as in Embodiment 1. Table 6 shows the results.

[0019]

Table 5

Comp. Example	RE Element	Starting Material Composition (wt%)			
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	RE Powder
1	Ho	88.1	1.5	4.5	5.9
2	Er	88.1	1.5	4.5	5.9
3	Tm	88.0	1.5	4.5	6.0
4	Yb	88.0	1.4	4.5	6.1
5	Lu	88.0	1.4	4.5	6.1

[0020]

Table 6

Comp. Example	Crystal Phase		Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bending Strength (MPa)	K <sub>IC</sub> (MPa $\sqrt{m}$ )	After Oxidation	
	$\alpha$ phase (wt%)	$\beta$ phase (wt%)				Weight Gain (mg/cm <sup>2</sup> )	Bending Strength (MPa)
1	>20	>72	3.281	900	5.9	1.60	550
2	>21	>71	3.289	840	6.6	0.60	640
3	>19	>74	3.274	920	6.1	0.40	630
4	>23	>69	3.279	900	6.2	0.20	670
5	>27	>64	3.294	930	7.1	0.15	730

[0021]

#### Effect of the Invention

A SiAlON-based sintered body produced by the present invention has greatly improved structural homogeneity compared to a conventional SiAlON-based sintered body. It eliminates color irregularities, has improved corrosion resistance, and has greatly improved mechanical properties such as high temperature strength, fracture toughness, etc., of course, and in particular greatly improved oxidation resistance due to uniformity of the intergranular glass phase, so it can be suitably used as a high-reliability structural material, particularly in heat resistant components such as rotors, stators, burners, etc. for gas turbines.

N

DERWENT-ACC-NO: 1993-104080  
DERWENT-WEEK: 199313  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High strength sialon-base sintered compact mfr. - involves using rare-earth element fine powder, useful for mfg. engineering ceramics having high strength properties

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD [UBEI]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0216587 (August 2, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 05043333 A	February 23, 1993	N/A
009	C04B 035/58	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP05043333A	N/A	1991JP-0216587
August 2, 1991		

INT-CL\_ (IPC): C04B035/58  
ABSTRACTED-PUB-NO: JP05043333A

BASIC-ABSTRACT:

Sialon-base sintered compact contg. RE alpha sialon crystals (RE = rare earth elements of at least one of Ho, Er, Tm, Yb, and Lu), and beta-sialon crystals is made by using fine powder, as RE-contg. powder as a starting raw material, having 5-50 nm of crystallite dia., 0.01-0. microns prim. grain size, 20-100 m<sup>2</sup>/g specific surface area, and up to 5 microns sec. grain size.

USE - For making engineering ceramics having high high-temp. strength, high hardness and high toughness.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-G08;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43333

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 35/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 2 A 8821-4G  
S 8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-216587	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日	平成3年(1991)8月2日	(72)発明者	高橋 卓二 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社無機材料研究所内
		(72)発明者	山田 哲夫 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社無機材料研究所内
		(72)発明者	神徳 泰彦 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社無機材料研究所内

(54)【発明の名称】 高強度サイアロン基焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、従来のサイアロン基焼結体に比較して組織の均一性が著しく向上しており、色むらの解消や、耐蝕性の改善ばかりでなく、粒界ガラス相の均一化により高温強度、破壊韌性等の機械的特性はもちろんのこと、特に耐酸化性が著しく向上しているサイアロン基焼結体の製造方法を提供する。

【構成】 RE  $\alpha$ -サイアロンの結晶及び  $\beta$ -サイアロンの結晶を含有するサイアロン基焼結体を製造するに際し、出発原料であるRE含有粉末として、結晶子径が5~50nm、一次粒子径が0.01~0.1μm、比表面積が20~100m<sup>2</sup>/g、二次粒子径が5μm以下である微細粉末を用いることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 結晶質窒化珪素粉末、  
 (b) 金属アルミニウム又は窒化アルミニウム粉末、  
 (c) RE<sub>α</sub>-サイアロンの格子間に侵入固溶するRE  
 (REはHo, Er, Tm, Yb及びLuからなる群から選ばれる一種以上の変性用希土類元素を示す。)の酸化物又は熱分解により前記REの酸化物を生成する金属塩類の粉末、  
 及び必要に応じて、

(d) アルミニウム又は珪素の酸素含有化合物を混合し、混合物を成形した後、窒素含有雰囲気下に1600～2100°Cで焼結することにより、

式 RE<sub>x</sub> (Si, Al)<sub>12</sub> (O, N)<sub>16</sub> [I]

(式中、REはHo, Er, Tm, Yb及びLuからなる群から選ばれる一種以上の変性用希土類元素を示し、xは0<x≤1を満足する数である。)で表されるRE<sub>α</sub>-サイアロンの結晶、及び

式 Si<sub>6-z</sub> Al<sub>z</sub> O<sub>z</sub> N<sub>8-z</sub> [II]

(式中、zは0<z≤4.2を満足する数である。)で表されるβ-サイアロンの結晶を含有するサイアロン基焼結体を製造するに際し、出発原料である(c)として、結晶子径が5～50nm、一次粒子径が0.01～0.1μm、比表面積が20～100m<sup>2</sup>/g、二次粒子径が5μm以下である微細粉末を用いることを特徴とする高強度サイアロン基焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温高強度、高硬度及び高韌性を有する各種エンジニアリングセラミックスを製造するために有用な高強度サイアロン基焼結体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】α-サイアロンは、α型窒化珪素のSi位置にAlが、N位置にOが置換固溶すると同時に、格子間位置に変性用カチオンMが侵入固溶した物質であり、

式 M<sub>x</sub> (Si, Al)<sub>12</sub> (O, N)<sub>16</sub>

(式中、MはLi, Mg, Ca, Y及びランタニド元素(但し、LaとCeを除く)を示し、xは0<x≤1を満足する数である。)で表される。このMα-サイアロンは、高硬度、低熱膨張率、優れた耐蝕性等のエンジニアリングセラミックスとしての特性を有している。しかし、Mα-サイアロン結晶単相の焼結体は、結晶形状が粒状であることが1つの原因と思われるが、エンジニアリングセラミックスとしての強度、破壊韌性等の特性が十分とは言えない。そこで、この欠点を改良するため、特開昭58-185484号公報、同58-204875号公報、同63-233082号公報等には、Mα-サイアロン結晶相と、β型窒化珪素のSi位置にAlが、N位置にOが置換固溶した

式 Si<sub>6-z</sub> Al<sub>z</sub> O<sub>z</sub> N<sub>8-z</sub>

(式中、zは0<z≤4.2を満足する数である。)で表される針状のβ-サイアロン結晶相とを複合化させたサイアロン基焼結体が提案されている。しかしながら、このサイアロン基焼結体の機械的特性も、高温材料として使用するには、実用上十分なものではない。また、変性用カチオンMとしては、イットリウムYが一般的であるが、Yを含むサイアロン基焼結体は、高温における耐酸化性が劣ると言われており、過酷な条件下で使用されるガスターピン部品などへの利用は、困難であることが予想される。

【0003】そこで、変性用カチオンMとして、イオン半径がイットリウムYと同等か、あるいはYよりもイオン半径が小さい希土類元素を用いることで耐酸化性を向上させようという試みが行なわれている。しかしながら焼結体の製造方法として一般に用いられる、希土類元素の酸化物粉末を助剤として使用する方法には、助剤混合時に希土類元素が均一に分散され難いことに起因する微細組織の不均一が発生し、その結果、焼結体表面には色むらが生成し、それは同時に耐蝕性のむらの起こる原因となることがわかった。このような難点は、実用上の大きな問題点であった。

## 【0004】

【発明の目的】本発明の目的は、前記問題点を解決し、耐酸化性に優れ、かつ高温強度及び韌性の高いサイアロン基焼結体を製造する場合において、その材料が有する特性を最大限に引き出すための製造方法を提供することである。

## 【0005】

30 【問題点を解決するための手段】本発明によれば、

式 RE<sub>x</sub> (Si, Al)<sub>12</sub> (O, N)<sub>16</sub> [I]

(式中、REはHo, Er, Tm, Yb及びLuからなる群から選ばれる一種以上の変性用希土類元素を示し、xは0<x≤1を満足する数である。)で表されるRE<sub>α</sub>-サイアロンの結晶、及び

式 Si<sub>6-z</sub> Al<sub>z</sub> O<sub>z</sub> N<sub>8-z</sub> [II]

(式中、zは0<z≤4.2を満足する数である。)で表されるβ-サイアロンの結晶を含有するサイアロン基焼結体(以下、RE<sub>α</sub>/β-サイアロン基焼結体といいう)を製造するに際し、特にREを含有する原料粉末として従来多く用いられてきた、一次粒子径が0.2～5.0μm、比表面積が10m<sup>2</sup>/g以下という性質を有する酸化物粉末を用いる代わりに、結晶子径が5～50nm、一次粒子径が0.01～0.1μm、比表面積が20～100m<sup>2</sup>/g、二次粒子径が5μm以下という微細粉末を用いることで組織むらのない高強度、高韌性サイアロン基焼結体を得ることができる。なお、本発明において、結晶子径、一次粒子径及び二次粒子径の値は、すべて平均値を表すものである。

50 【0006】前記RE<sub>α</sub>/β-サイアロン基焼結体は以

下の方法で製造される。

(a) 結晶質窒化珪素粉末、(b) 金属アルミニウム又は窒化アルミニウム粉末、

(c) RE<sub>α</sub>-サイアロンの格子間に侵入固溶するRE (REはHo, Er, Tm, Yb及びLuからなる群から選ばれる一種以上の変性用希土類元素を示す。) の酸化物又は熱分解により前記REの酸化物を生成する金属塩類の粉末、及び必要に応じて、

(d) アルミニウム又は珪素の酸素含有化合物を、所望のRE<sub>α</sub>/β-サイアロン組成になるように混合し、混合物を成形した後、窒素含有雰囲気下で1600~2100°Cの範囲の温度で焼結する。

【0007】本発明においては(c) RE<sub>α</sub>-サイアロンの格子間に侵入固溶するREを含む化合物の粉末として、一次粒子径が0.01~0.1 μm、比表面積が20~100 m<sup>2</sup>/g、結晶子径が5~50 nm、二次粒子径が5 μm以下の微細粉末を使用することが特徴である。前記REを含む化合物の微粉末を得る方法としては種々の方法が考えられるがその例を以下に示す。

(例1) まずREの酸化物粉末を硝酸水溶液に溶解させた後、これを更に希釈して、低RE濃度の水溶液とする。これを冷却しつつ攪拌しながらこれにアンモニア水を滴下して、中和沈殿を得る。

(例2) REのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に少量の水を滴下し、加水分解させゾルを得る。得られたゾルを更にゲル化させて沈殿物を得る。これらの沈殿を乾燥すれば前記粉末が得られる。

【0008】また、本発明において、(a)、(b)、(d)の各粉末は一次粒子径が0.1~0.5 μmであることが好ましい。

(d) のアルミニウムの酸素含有化合物の例としては、アルミナ、アルミナ含有物、アルミナ前駆体、例えば、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシドが挙げられ、中でもアルミナが好ましく使用され、特にニアルミナのように1000°C以上の高温で熱処理されていないアルミナが最も好適に使用される。また、珪素の酸素含有化合物の例としては、シリカ、シリカ含有物、シリカ前駆体、例えばシリコンアルコキシドが挙げられ、中でも非晶質シリカが好ましく使用される。

(a)、(b)、(c)及び(d)の各粉末の混合割合は、通常、(a) 80~95重量%、(b) 2~7重量%、(c) 2.5~10重量%、(d) 0.5~3重量%である。

【0009】本発明において、前記出発原料粉末の混合方法については特に制限はなく、それ自体公知の方法、例えば、個々の原料粉末を乾式混合する方法、不活性液体中で湿式混合した後、不活性液体を除去する方法等を適宜採用することができる。混合装置としてはV型混合機、ボールミル、振動ミル等が便利に使用される。本発明の特徴であるRE含有微粉末を更に効果的に窒化珪素

粉末と混合するためには、先に(例1)に示したRE水溶液に規定量の窒化珪素粉末を分散した後に中和反応を起こす方法や(例2)のアルコキシド溶液に窒化珪素粉末を分散させてゲル化させる方法を採用することができる。

【0010】原料混合物の加熱焼結は、例えば、混合粉末をそのまま乾式あるいは湿式で所定の形状に成形し、湿式で成形した場合は乾燥処理を行った後に、常圧又は加圧した窒素含有非酸化性ガス雰囲気下で焼結する方法、原料粉末を所定の形状のダイスに充填し、ホットプレスする方法等を採用することができる。また、上記方法で得られた焼結体をさらに熱間静水圧プレスすることにより、焼結体の物理的特性を一層高めることもできる。常圧又は雰囲気圧焼結に先立つ混合粉末の成形は、公知の方法、例えばラバープレス法、一軸成形法、鋳込成形法、射出成形法、爆発圧縮成形法等によって行うことができる。焼結温度は通常1600~2100°Cであり、焼結時間は通常5~10時間である。焼結温度が過度に低いと焼結が進行せず、また焼結温度が過度に高いと、焼結体に熱分解による組成変化が生じるようになる。

【0011】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示す。

実施例1~5

まずREの酸化物粉末を6規定の硝酸水溶液に60 g/1の濃度となるように溶解させた後、これを更に3倍に希釈して20 g/1の濃度の水溶液とした。これを水浴中で冷却しつつ攪拌しながらこれにアンモニア水を滴下して、中和沈殿を得た。得られた沈殿を真空乾燥器で乾燥し微細なRE含有粉末を得た。このようにして得られた粉末の特性を以下に示す。

結晶子径 : 20 nm

一次粒子径 : 0.05 μm

比表面積 : 40 m<sup>2</sup>/g

二次粒子径 : 2 μm

粒子形状 : 等軸結晶

金属不純物 : <500 ppm

このRE含有粉末とα-窒化珪素粉末(宇部興産製)、窒化アルミニウム(徳山ソーダ製)、酸化アルミニウム(住友化学製)を表1に示す配合割合で、媒体としてエタノールを用い、48時間湿式ミリングした後、80°Cで真空乾燥した。得られた粉末混合物を、断面が50×80 mm角の金型を用いて、矩形状に予備成形した後、圧力1.5 ton/cm<sup>2</sup>でラバープレスした。得られた成形体を、電気炉を用いて、常圧の窒素雰囲気中で室温から1750°Cまで2°C/分で昇温し、同温度に4時間保持した。

【0012】得られたサイアロン基焼結体の嵩密度及び生成相の割合を測定した結果を、表2に示す。尚、生成相の割合は、X線回折ピーク強度より算出した。また、

5

作製した焼結体から  $3 \times 4 \times 40$  mm のテストピース 10 本を切り出し、これを外スパン 30 mm、内スパン 10 mm の 4 点曲げ試験治具にセットして、室温及び 1300 °C における曲げ強度を測定した。破壊靭性値  $K_{1c}$  は、S E P B 法により測定した。また、得られた焼結体の耐酸化性試験として、テストピースを空気中 1350 °C にて\*

表1

6

\* 100 時間加熱処理し、酸化による重量増加、及び酸化後の室温における曲げ強度を測定した。これらの結果を、表2に示す。

【0013】

【表1】

実施例	RE元素	原料配合比 (wt %)			
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	RE粉末*
1	Ho	88.1	1.5	4.5	5.9
2	Er	88.1	1.5	4.5	5.9
3	Tm	88.0	1.5	4.5	6.0
4	Yb	88.0	1.4	4.5	6.1
5	Lu	88.0	1.4	4.5	6.1

\*: RE含有粉末は組成を特定できないので、

800 °C 仮焼後の酸化物換算重量として計算した。

【0014】

※ ※ 【表2】

表2

実施例	結晶相		高密度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強度 (MPa)	K <sub>IC</sub> (MPa $\sqrt{m}$ )	酸化処理後	
	α相 (wt%)	β相 (wt%)				重量増加 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)
1	> 20	> 72	3.281	1290	7.4	0.80	910
2	> 21	> 71	3.289	1200	8.3	0.29	1070
3	> 19	> 74	3.274	1310	7.6	0.19	1040
4	> 23	> 69	3.279	1280	7.8	0.10	1110
5	> 27	> 64	3.294	1330	8.9	0.07	1200

【0015】実施例6～10REのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に少量の水を滴下し、加水分解させゾルを得た。得られたゾルを更に溶媒の沸点にて5～6時間煮沸することでゲル化させてRE含有微粉末沈殿物を得た。この沈殿を真空乾燥器で乾燥し微細なRE含有粉末を得た。

このようにして得られた粉末の特性を以下に示す。

結晶子径 : 15 nm

一次粒子径 : 0.03 μm

比表面積 : 70 m<sup>2</sup>/g

二次粒子径 : 1 μm

粒子形状 : 等軸結晶

金属不純物 : < 500 ppm

このRE含有粉末とα-窒化珪素粉末(宇部興産製)、\*

\* 窒化アルミニウム(徳山ソーダ製)、酸化アルミニウム(住友化学製)を表3に示す配合割合で、媒体としてエタノールを用い、48時間湿式ミリングした後、80℃で真空乾燥した。得られた粉末混合物を、断面が50×80 mm角の金型を用いて、矩形状に予備成形した後、圧力1.5ton/cm<sup>2</sup>でラバープレスした。得られた成形体を、電気炉を用いて、常圧の窒素雰囲気中で室温から1750℃まで2℃/分で昇温し、同温度に4時間保持した。得られたサイアロン基焼結体の高密度、生成相の割合、曲げ強度、破壊靭性値K<sub>IC</sub>、耐酸化性試験を実施例1と同様にして測定した結果を表4に示す。

【0016】

40 【表3】

表3

実施例	RE元素	原料配合比 (wt %)			
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	RE粉末*
6	Ho	91.1	1.1	3.4	4.4
7	Er	91.0	1.1	3.4	4.5
8	Tm	91.0	1.1	3.4	4.5
9	Yb	90.9	1.1	3.4	4.6
10	Lu	90.9	1.1	3.4	4.6

\* : RE含有粉末は組成を特定できないので、

800°C仮焼後の酸化物換算重量として計算した。

【0017】

\* \* 【表4】

11

12

表4

実施例	結晶相		嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強度 (MPa)	K <sub>1c</sub> (MPa·√m)	酸化処理後	
	α相 (wt%)	β相 (wt%)				重量増加 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)
6	> 10	> 82	3.280	1300	7.6	0.82	900
7	> 11	> 81	3.291	1220	8.4	0.31	1060
8	> 9	> 84	3.272	1330	7.9	0.20	1020
9	> 13	> 79	3.281	1290	7.9	0.12	1100
10	> 27	> 64	3.292	1350	8.9	0.09	1180

## 【0018】比較例1～5

結晶子径 : 200 nm

一次粒子径 : 0.4 μm

比表面積 : 7 m<sup>2</sup>/g

二次粒子径 : 8 μm

粒子形状 : 等軸結晶

金属不純物 : &lt; 500 ppm

という特性を有するRE含有粉末とα-窒化珪素粉末（宇部興産製）、窒化アルミニウム（徳山ソーダ製）、酸化アルミニウム（住友化学製）を表5に示す配合割合で、媒体としてエタノールを用い、48時間湿式ミリン\*

\*グした後、80°Cで真空乾燥した。得られた粉末混合物を、断面が50×80 mm角の金型を用いて、矩形状に予備成形した後、圧力1.5ton/cm<sup>2</sup>でラバープレスした。得られた成形体を、電気炉を用いて、常圧の窒素雰囲気中で室温から1750°Cまで2°C/分で昇温し、同温度に4時間保持した。得られたサイアロン基焼結体の嵩密度、生成相の割合、曲げ強度、破壊靭性値K<sub>1c</sub>、耐酸化性試験を実施例1と同様にして測定した結果を表6に示す。

## 【0019】

## 【表5】

表5

比較例	RE元素	原料配合比 (wt %)			
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	RE粉末
1	Ho	88.1	1.5	4.5	5.9
2	Er	88.1	1.5	4.5	5.9
3	Tm	88.0	1.5	4.5	6.0
4	Yb	88.0	1.4	4.5	6.1
5	Lu	88.0	1.4	4.5	6.1

【0020】

\* \* 【表6】

表6

比較例	結晶相		嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強度 (MPa)	K <sub>1c</sub> (MPa $\sqrt{m}$ )	酸化処理後	
	α相 (wt%)	β相 (wt%)				重量増加 (mg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (MPa)
1	> 20	> 72	3.281	900	5.9	1.60	550
2	> 21	> 71	3.289	840	6.6	0.60	640
3	> 19	> 74	3.274	920	6.1	0.40	630
4	> 23	> 69	3.279	900	6.2	0.20	670
5	> 27	> 64	3.294	930	7.1	0.15	730

## 【0021】

【発明の効果】本発明で得られるサイアロン基焼結体は、従来のサイアロン基焼結体に比較して組織の均一性が著しく向上しており、色むらの解消や、耐蝕性の改善ばかりでなく、粒界ガラス相の均一化により高温強度、\*

\*破壊靭性等の機械的特性はもちろんのこと、特に耐酸化性が著しく向上しているので、信頼性の高い構造材料、特にガスタービンエンジン用のローター、ステーター、燃焼器などの耐熱部品として好適に使用することができる。